

# 표면 개질 활성탄 위 금속 염화물의 침착에 의한 암모니아 흡착 성능의 향상

송 강 · 임정현 · 김철규\* · 박천상\*\* · 김영호<sup>†</sup>

충남대학교 응용화학공학과, \*악취관리연구소, \*\*주식회사 월드비전  
(2021년 11월 8일 접수, 2021년 11월 18일 수정, 2021년 11월 18일 채택)

## Enhancement of Ammonia Adsorption Performance by Impregnation of Metal Chlorides on Surface-Modified Activated Carbon

Kang Song, Jeong-Hyeon Lim, Cheol-Gyu Kim\*, Cheon-Sang Park\*\* and Young-Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

\*Odor Management Institute, Daejeon 35240, Korea

\*\*World Vision, Daejeon 34013, Korea

(Received November 8, 2021; Revised November 18, 2021; Accepted November 18, 2021)

### 초 록

암모니아의 흡착 성능을 향상할 목적으로 활성탄의 질산 처리 및 활성탄으로 금속 염화물의 침착 효과를 연구하였다. 질산 처리에 의해 활성탄으로 하이드록시기 및 카르복실기와 같은 작용기들의 도입을 확인하였다. 이후 초음파 함침법을 사용하여 각 금속 염화물(NiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> 또는 CoCl<sub>2</sub>)을 표면 개질 활성탄 위로 침착하였다. 여러 침착된 활성탄들의 물리화학적 특성과 암모니아 흡착 성능을 관찰하였다. 금속 염화물은 초음파 처리에 의해 원활하게 분산되었으며 활성탄 표면 위에 고르게 분포되었다. 금속 염화물이 침착된 표면 개질 활성탄은 감소된 비표면적 및 세공 부피에도 불구하고 매우 우수한 암모니아 흡착 성능을 나타내었다. 특히, NiCl<sub>2</sub>를 침착하여 제조한 HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC는 가장 우수한 암모니아 흡착능(3.736 mmol · g<sup>-1</sup>)을 나타내었으며, 미처리된 활성탄(0.066 mmol · g<sup>-1</sup>)과 비교하여 약 57배 향상되었다.

### Abstract

Effects of nitric acid treatment of an activated carbon and impregnation of metal chlorides on the activated carbon were investigated to improve ammonia adsorption performance. It was confirmed that functional groups such as hydroxyl and carboxyl groups were introduced onto a surface of the activated carbon with nitric acid treatment. Then, each metal chloride (NiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> or CoCl<sub>2</sub>) was impregnated onto the surface-modified activated carbon using an ultrasonic impregnation method. The physicochemical properties and ammonia adsorption performance of various impregnated activated carbons were observed. Metal chlorides were well dispersed by sonication and evenly distributed on the surface of the activated carbon. Despite the reduced specific surface area and pore volume, the surface-modified activated carbon impregnated with metal chlorides exhibited excellent ammonia adsorption performance. In particular, HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC prepared by impregnating NiCl<sub>2</sub> showed the best ammonia adsorption capacity of 3.736 mmol · g<sup>-1</sup>, which was improved by about 57 times compared to that of an untreated activated carbon (0.066 mmol · g<sup>-1</sup>).

**Keywords:** Ammonia adsorption, Activated carbon, Nitric acid, Metal chlorides

## 1. 서 론

암모니아(ammonia, NH<sub>3</sub>)는 비료, 화학 제품, 연료 등 여러 산업에서 사용되는 중요한 화합물이다[1-3]. 그러나 암모니아는 황화수소

(hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S), 메틸 메르캅탄(methyl mercaptan, CH<sub>3</sub>SH) 등과 함께 대표적인 악취 물질로 분류되며, 50~100 ppm의 낮은 농도에 서도 인체에 질병을 유발할 수 있는 유독성 물질이다[4,5]. 특히, 석유 화학산업, 환경기초시설, 축산업 등에서 발생하는 암모니아는 악취 문제뿐만 아니라 대기 환경 오염 및 인근 거주민의 건강에 피해를 입힐 수 있다[6-8]. 따라서 암모니아에 의해 발생하는 문제를 해결하고자 대기 중에서 암모니아를 제거하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [9-12].

흡수, 촉매 분해, 고온 산화, 흡착 등 암모니아를 제거하기 위한 다양한 방법 중, 흡착제를 이용한 흡착법은 다른 방법과 비교하여 경제

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungnam National University  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea  
Tel: +82-42-821-5898 e-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr

적이며 시설 구축 및 운전 비용이 적게 든다는 장점이 있다[5,13-15]. 암모니아 제거를 위해 활성탄(activated carbon), 활성탄소섬유(activated carbon fiber), 그래핀(graphene), 금속 유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs) 등 다양한 다공성 물질의 흡착체가 사용되었다[16-22]. 특히, 활성탄은 높은 비표면적을 나타내는 다공성 물질로 쉽게 제조할 수 있는 경제적인 물질이다[23]. 이로 인해 활성탄은 가스 제거, 용액상 중금속 흡착 등 다양한 분야에서 사용되었다[24-27]. 그러나 활성탄은 염기성 가스에 대한 흡착점이 적어 암모니아 흡착 성능이 낮다는 단점이 있으므로 활성탄으로 암모니아 흡착점을 도입하기 위한 연구가 요구되었다.

활성탄의 물리화학적 특성 변화를 통해 흡착점을 도입하여 암모니아 흡착 성능을 증가시키기 위한 다양한 연구가 진행되었다[28-35]. 산 처리를 통한 활성탄의 표면 개질은 하이드록시기(hydroxyl group), 카르복실기(carboxyl group), 페놀기(phenolic group) 등의 작용기들을 활성탄으로 도입하는 것으로 알려졌다[29,30]. Huang 등은 활성탄으로 질산(nitric acid), 황산(sulfuric acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid) 또는 염산(hydrochloric acid)을 처리하여 작용기를 도입하였으며, 활성탄의 산 점 농도가 증가하여 암모니아 흡착 성능이 증가하는 것으로 보고하였다[5]. 금속 침착 활성탄은 염화물(Cl) 및 질산염(NO<sub>3</sub>) 등 다양한 금속 염 화합물을 활성탄으로 도입하여 제조할 수 있다[32]. Park 등에 의하면, 활성탄으로 금속 염[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 침착을 진행한 결과 산 점 농도가 증가하여 암모니아 흡착량이 향상된다고 보고하고 있다[35]. 현재까지, 활성탄으로 흡착 점을 도입하기 위해 산에 의한 표면 개질 방법과 금속 염의 침착 연구가 각각 다양하게 진행되었으나, 두 방법을 동시에 적용한 연구는 보고되지 않았다. 따라서 산 처리에 의해 표면 개질된 활성탄으로의 금속 염 침착이 암모니아 흡착 성능 향상에 미치는 영향을 확인하기 위한 연구가 요구되었다.

본 연구에서는 암모니아 흡착 실험에서 흡착체의 흡착 성능 향상을 목적으로 활성탄의 질산 처리를 진행하였다. 이후 금속 염화물의 침착 효과를 확인하기 위해 질산 처리에 의해 표면 개질된 활성탄으로 초음파 함침법(ultrasonic impregnation method)을 이용하여 NiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> 또는 CoCl<sub>2</sub>를 침착시켰다. 제조된 질산 처리 및 금속 염화물이 침착된 다양한 활성탄들은 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Carl Zeiss, Merlin compact), 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA, Mettler-Toledo, TGA/DSC 1), 에너지분산형 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, OXFORD, Aztec Energy X-MaxN), N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm 및 FT-IR을 사용하여 물리화학적 특성을 분석하였으며, 암모니아 흡착 실험을

수행하여 암모니아 흡착 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

동양탄소 사의 입상 활성탄(granular activated carbon, CGA, 4×8 mesh)을 암모니아 흡착을 위한 흡착제로 사용하였다. 활성탄의 표면 개질을 위하여 질산(nitric acid, Samchun chemicals, 35.0%)을 사용하였다. 표면 개질 활성탄의 금속 침착을 위한 전구체 물질로 염화 코발트(cobalt(II) chloride hexahydrate, CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Samchun chemicals, 97.0%), 염화 망간(manganese(II) chloride tetrahydrate, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Samchun chemicals, 98.0%), 염화 구리(copper(II) chloride dihydrate, CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Samchun chemicals, 97.0%), 염화 마그네슘(magnesium(II) chloride anhydrous, MgCl<sub>2</sub>, Junsei, 97.0%), 염화 니켈(nickel(II) chloride hexahydrate, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Samchun chemicals, 97.0%)을 사용하였다.

### 2.2. 활성탄의 표면 개질 및 금속 침착

활성탄의 불순물 제거를 목적으로 표면 개질을 위한 질산 처리를 하기 전에 전처리를 진행하였다. 먼저 입상 활성탄을 35 × 40 mesh의 크기로 분쇄하였다. 분쇄된 활성탄과 증류수를 함께 현탁시킨 후 100 °C 이상의 온도에서 2 h 동안 교반하였다. 이후 증류수로 활성탄을 세척 및 여과하였다. 여과된 활성탄을 110 °C의 진공 오븐에서 12 h 건조하였으며, 건조 후 200 °C에서 2 h 동안 열처리하여 전처리된 활성탄을 얻었다.

활성탄의 표면 개질을 위해 전처리된 활성탄과 6 N 질산 수용액을 1 : 40의 질량 비로 혼합하였다. 현탁액을 환류 장치에 장착하여 용매의 손실을 방지하였으며, 50 °C의 온도에서 현탁액을 4 h 동안 교반하였다. 이후 초음파 처리를 통해 증류수로 여러 번 세척하였다. 여과 과정을 거친 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 h 건조하여 표면 개질 활성탄을 제조하였다.

표면 개질 활성탄의 금속 침착은 초음파 함침법을 이용하여 수행하였다. 표면 개질 활성탄 3.8 g을 0.2 M의 금속(Co, Mn, Cu, Mg, Ni) 수용액 50 mL에 첨가한 후 온도를 80 °C까지 가열하였다. 이후 20 min 동안 초음파 처리를 진행하였으며, 용매가 증발할 때까지 수용액을 교반하였다. 용매가 증발된 후 12 h 동안 110 °C의 진공 오븐에서 건조하여 금속이 침착된 활성탄을 얻었다. 제조된 활성탄을 명명하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Nomenclature of the Activated Carbon and Modified Activated Carbons

Nomenclature	Metal impregnation and surface modification parameters		
	Metal		Nitric acid
	Precursor	Concentration (M)	Concentration (N)
AC (untreated)	-	-	-
HNO <sub>3</sub> AC	-	-	6
HNO <sub>3</sub> -CoCl <sub>2</sub> AC	MgCl <sub>2</sub>	0.2	6
HNO <sub>3</sub> -MnCl <sub>2</sub> AC	CoCl <sub>2</sub>	0.2	6
HNO <sub>3</sub> -CuCl <sub>2</sub> AC	CuCl <sub>2</sub>	0.2	6
HNO <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> AC	MnCl <sub>2</sub>	0.2	6
HNO <sub>3</sub> -NiCl <sub>2</sub> AC	NiCl <sub>2</sub>	0.2	6

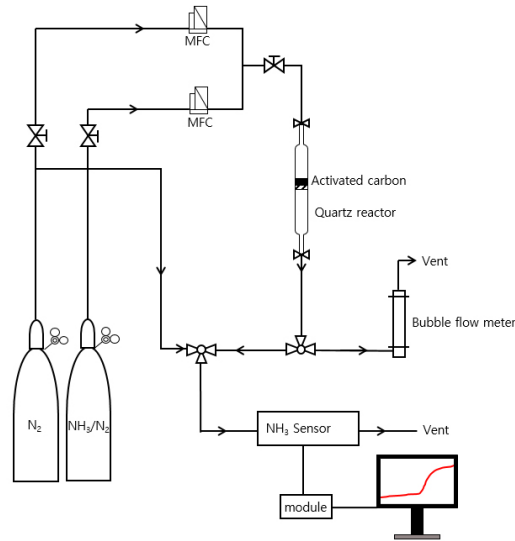


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for the  $\text{NH}_3$  adsorption.

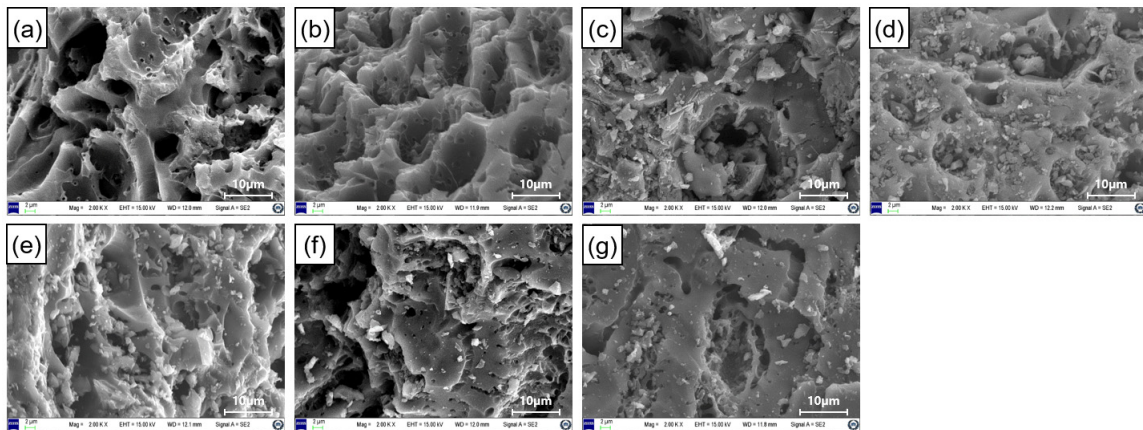


Figure 2. SEM images of an activated carbon and modified activated carbons : (a) AC, (b)  $\text{HNO}_3$  AC, (c)  $\text{HNO}_3\text{-CoCl}_2$  AC, (d)  $\text{HNO}_3\text{-MnCl}_2$  AC, (e)  $\text{HNO}_3\text{-CuCl}_2$  AC, (f)  $\text{HNO}_3\text{-MgCl}_2$  AC and (g)  $\text{HNO}_3\text{-NiCl}_2$  AC.

### 2.3. 특성 분석

제조된 다양한 활성탄의 입자 형태는 SEM으로 관찰하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적과 세공 구조는 질소 흡탈착 등온선( $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm, Micromeritics, ASAP 2420) 분석을 통해 측정하였다. 제조된 활성탄의 무게 변화를 측정하기 위해 TGA를 하였으며  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 질소 분위기로  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온 속도 조건에서 수행하였다. EDS를 통해 활성탄에 침착된 금속의 분산도를 관찰하였다. 제조된 활성탄에 생성된 작용기를 관찰하기 위해 적외선 분광법(fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Bruker, VERTEX 80v)을 수행하였다.

### 2.4. 암모니아 흡착

암모니아 흡착을 위한 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 제조된 활성탄의 암모니아 흡착 실험은 대기압 하 상온에서 석영 재질의 고정층 흡착 컬럼(L.D. = 8 mm)을 사용하여 수행하였다. 활성탄 시료 0.2 g을 흡착 컬럼 중간에 충전한 후 질소를 20 min 동안 상온에서 흘려주며 전처리 과정을 진행하였다. 그 후 암모니아 표준가스(500

ppm, 나머지  $\text{N}_2$ )와 질소 가스를 질량 유량 조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 혼합하였으며, 300 ppm의 암모니아 농도와  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 유속으로 공급하며 흡착을 진행하였다. 흡착 컬럼을 통과하여 유출되는 암모니아 가스의 농도는 전기화학적 암모니아 검출 센서(MQ-137, WINSEN, 5-500 ppm)를 이용하여 분석하였다.

### 3.1. 특성 분석

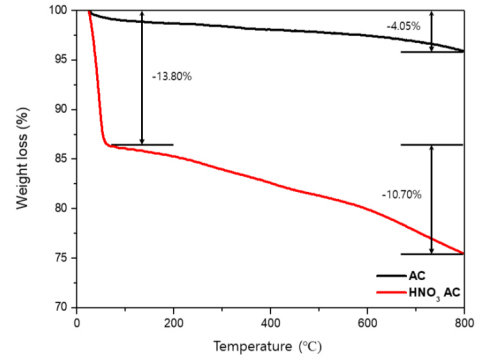
Figure 2는 미처리된 AC와 질산 및 금속 염화물로 개조된 활성탄의 표면을 관찰하기 위한 SEM 분석 결과이다. AC 입자는 많은 기공과 매끈한 표면을 나타내었다[36]. 질산 수용액으로 표면 개질된  $\text{HNO}_3$  AC 입자에서도 AC와 유사한 다공성의 매끈한 표면이 관찰되었다[30]. 반면, Figure 2(c-g)에서 금속 염화물( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  또는  $\text{NiCl}_2$ )이 침착된 표면 개질 활성탄은 거친 입자 표면과 작은 입자들이 관찰되었는데, 이는 활성탄 표면에 금속 염화물 입자가 침착되었다는 것을 의미한다[32].

AC와 개조된 활성탄의 세공 특성을 확인하기 위해 세공 면적 및 부피를 정량화하여 Table 2에 나타내었다. AC는  $987 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 의 가장 넓

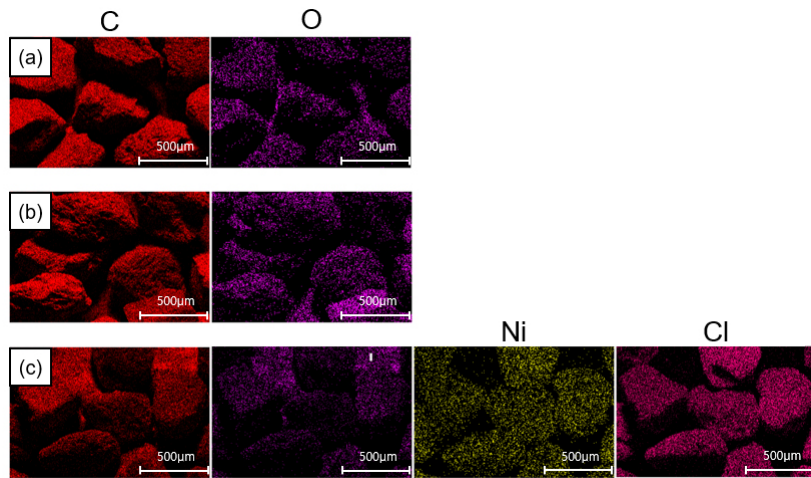
**Table 2. Textural Properties of the Activated Carbon and Modified Activated Carbons**

Samples	$S_{BET}^a$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{total}^a$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
AC	987	0.517
HNO <sub>3</sub> AC	902	0.434
HNO <sub>3</sub> -CoCl <sub>2</sub> AC	456	0.234
HNO <sub>3</sub> -MnCl <sub>2</sub> AC	480	0.253
HNO <sub>3</sub> -CuCl <sub>2</sub> AC	485	0.246
HNO <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> AC	490	0.240
HNO <sub>3</sub> -NiCl <sub>2</sub> AC	469	0.249

<sup>a</sup> BET surface area and total pore volume were derived by applying the multi-point BET-model.



**Figure 3. TGA profiles of an activated carbon and a HNO<sub>3</sub> treated activated carbon.**



**Figure 4. EDS mapping images of an activated carbon and modified activated carbons: (a) AC, (b) HNO<sub>3</sub> AC and (c) HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC.**

은 비표면적과  $0.517 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 의 가장 큰 마이크로 세공 부피를 나타내었다. 질산 처리에 의해 표면 개질된 HNO<sub>3</sub> AC의 비표면적과 마이크로 세공 부피는 각각  $902 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 과  $0.434 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 AC와 비교하여 감소하였다. 이는 질산의 산화 반응에 의해 생성된 작용기가 기공을 막았으며 질산이 탄소 골격 구조를 붕괴시킨 것의 결과이다[31,38]. 한편, 금속 염화물이 침착된 표면 개질 활성탄은 HNO<sub>3</sub> AC와 비교하여 비표면적 및 세공 부피가 크게 감소하였다. 초음파 처리를 통해 분산된 금속 염화물은 활성탄 기공 입구 및 내부에 침착되어 기공을 막는다[32]. 이는 금속 염화물 입자가 활성탄 기공에 침착된 SEM 결과와 잘 일치한다. 따라서 침착된 금속 염화물에 의해 활성탄의 표면적 및 세공 부피는 감소하게 된다.

온도에 따른 활성탄의 무게 변화를 측정하기 위해 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. AC는 25 °C에서 800 °C까지 약 4.05%의 무게 손실을 보였다. 이는 활성탄이 높은 온도에서도 잘 유지된다는 것을 의미한다. 반면, 질산으로 표면 처리된 HNO<sub>3</sub> AC는 100 °C 이하에서 약 13.80%의 무게 손실을 보였다. 질산 처리는 활성탄으로 하이드록시기와 같은 작용기를 도입한다[5]. 활성탄 주위의 물 분자는 활성탄에 도입된 작용기에 물리 흡착하게 된다. 따라서 100 °C 이하에서의 무게 손실은 활성탄의 작용기에 물리

**Table 3. Chemical Composition of the Activated Carbon and Modified Activated Carbons**

Samples	Composition (wt%)*			
	C	O	Ni	Cl
AC	94.03	5.97	-	-
HNO <sub>3</sub> AC	85.42	14.58	-	-
HNO <sub>3</sub> -NiCl <sub>2</sub> AC	73.52	7.89	10.28	8.31

\*Elemental composition of the samples measured by EDS

흡착된 물 분자의 제거를 나타낸다[38]. 이후 800 °C까지의 온도에서 10.70%의 무게 손실이 관찰되었다. 이는 질산 처리에 의해 생성된 작용기가 제거되는 것을 의미한다[38].

Figure 4는 AC 및 개조된 활성탄에서 구성 원소의 분산도를 확인하기 위한 mapping image이다. AC와 질산으로 표면 처리된 HNO<sub>3</sub> AC는 탄소와 산소 원자로 구성된 입자 표면을 보였다. NiCl<sub>2</sub>가 침착된 HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC는 Ni와 Cl 원자가 활성탄 표면에 분산되어 있는 것이 관찰되었다. 이는 금속 염화물이 초음파 처리를 통한 침착 방법에 의해 활성탄 입자 표면에 잘 분산된다는 것을 의미한다[34]. Table 3은 EDS 결과에 의해 측정된 AC 및 개조된 활성탄의 무게 조성을 나타낸 것이다. HNO<sub>3</sub> AC는 AC와 비교하여 높은 산소 함량을 나타내었다.



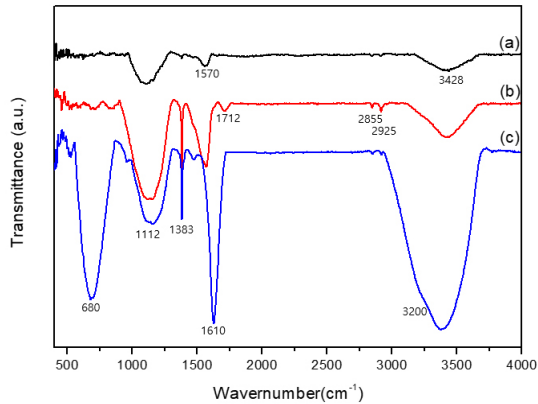


Figure 5. FT-IR spectra of an activated carbon and modified activated carbons: (a) AC, (b) HNO<sub>3</sub> AC and (c) HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC.

산소 함량의 증가는 활성탄의 질산 처리에 의해 하이드록시기와 같은 작용기가 도입된 결과이다[39]. HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC의 Ni 원자 함량은 10.28%로 측정되었다. Ni 금속의 첨가량이 13.37 wt%인 것을 고려하면 활성탄으로 금속 염화물의 침착이 잘 진행된 것으로 판단된다.

AC 및 개조된 활성탄의 작용기를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. AC의 FT-IR spectra는 3428, 1570, 1112 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 3428 cm<sup>-1</sup>에서의 band는 하이드록시기의 stretch vibration이며, AC에 미량 존재하는 하이드록시기와 AC에 흡수 및 흡착된 물 분자의 하이드록시기에 의한 것으로 판단된다. 1570 cm<sup>-1</sup>의 band는 방향족의 C=C stretch vibration이다[5]. 또한, 1112 cm<sup>-1</sup> band는 C-O stretch vibration으로 하이드록시기, 카르복실기와 같은 작용기에 기인한다[40]. HNO<sub>3</sub> AC는 AC에서 관찰된 band (3428, 1570, 1112 cm<sup>-1</sup>)와 비교하여 더 강한 강도의 peak를 나타내었다. 또한, 2925, 2855, 1712 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 band가 관찰되었다. 2925, 2855 cm<sup>-1</sup>의 band는 CH<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>의 asymmetric, symmetric stretch C-H이며, 1712 cm<sup>-1</sup> band는 카르복실기의 C=O stretch vibration이다[41]. 이러한 검출 결과는 질산 처리에 의해 활성탄으로 작용기가 도입된 것을 의미하는데, 이는 산소 함량이 증가한 Table 3의 결과와 잘 일치한다. 1383 cm<sup>-1</sup>에서 검출된 band는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 해당하는데, 이는 질산 처리 후 활성탄에 남아있는 미량의 잔류 질산에 의한 것이다[5]. HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC는 3200, 1610, 680 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 band가 검출되었는데, 이는 Ni와 Ni에 결합된 물 분자(Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>)의 vibration을 나타낸다[42]. 질산에 의해 표면 처리된 HNO<sub>3</sub> AC로의 금속 염화물 침착은 물과 같은 극성 분자의 흡착 점을 제공하는 것으로 사료된다.

### 3.2. 암모니아 흡착 성능

AC와 질산 및 금속 염화물로 개조된 활성탄의 흡착 성능은 암모니아 흡착 실험을 수행하여 평가하였다. Figure 6은 암모니아 과과 곡선 결과이며, 암모니아 흡착능과 과과 시간을 Table 4에 나타내었다. 과과 시간은 암모니아 검출 농도가 유입 농도(300 ppm)의 10% 일 때로 정의하였다. 제조된 활성탄 시료의 흡착 성능은 HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC > HNO<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub> AC > HNO<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub> AC > HNO<sub>3</sub>-MnCl<sub>2</sub> AC > HNO<sub>3</sub>-CoCl<sub>2</sub> AC > HNO<sub>3</sub> AC > AC의 순서를 나타내었다. AC는 가장 낮은 암모니아 흡착능(0.066 mmol·g<sup>-1</sup>)을 보였다. 반면, 질산을 처리하여 제조한 HNO<sub>3</sub> AC는 AC와 비교하여 약 6배 증가한 암모니아 흡착능(0.424

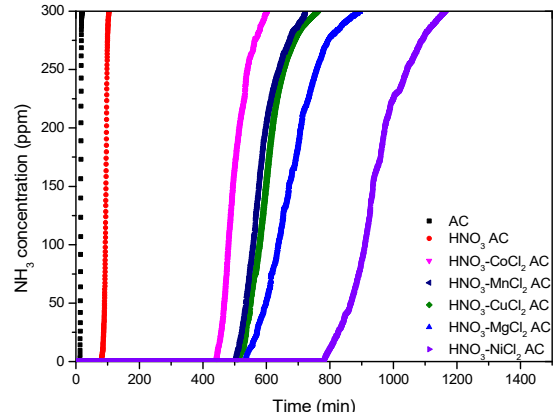


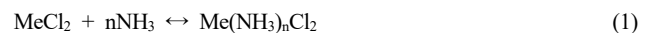
Figure 6. Breakthrough curves of ammonia adsorption for an activated carbon and modified activated carbons (influent conditions; NH<sub>3</sub> concentration of 300 ppm and flow rate of 50 mL·min<sup>-1</sup>).

Table 4. The Ammonia Adsorption Capacity and Breakthrough Time of the Activated Carbon and Modified Activated Carbons

Samples	NH <sub>3</sub> breakthrough (C/C <sub>0</sub> = 0.1)	
	Capacity (mmol·g <sup>-1</sup> )	Time (min)
AC	0.066	14
HNO <sub>3</sub> AC	0.424	88
HNO <sub>3</sub> -CoCl <sub>2</sub> AC	2.063	461
HNO <sub>3</sub> -MnCl <sub>2</sub> AC	2.358	527
HNO <sub>3</sub> -CuCl <sub>2</sub> AC	2.404	537
HNO <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> AC	2.567	574
HNO <sub>3</sub> -NiCl <sub>2</sub> AC	3.736	836

mmol·g<sup>-1</sup>)을 나타내었다. Park 등은 활성탄의 황산 처리로부터 생성된 작용기에 의해 산 점 농도가 증가하였으며, 이로 인해 VOC 흡착 성능이 향상된 것으로 보고하고 있다[30]. 이와 유사하게 활성탄의 질산 처리는 활성탄으로 작용기 도입과 함께 산 점 농도를 증가시켰다. 염기성인 암모니아는 활성탄의 질산 처리에 의해 생성된 산 점에 흡착할 수 있으므로, 질산 처리된 활성탄은 향상된 암모니아 흡착능을 나타낸다. 금속 염화물이 침착된 표면 개질 활성탄은 AC, HNO<sub>3</sub> AC와 비교하여 비표면적 및 세공 부피가 감소했음에도 불구하고 크게 향상된 암모니아 흡착능을 나타내었다. 특히, NiCl<sub>2</sub>를 첨가하여 제조한 HNO<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> AC는 가장 우수한 암모니아 흡착능(3.736 mmol·g<sup>-1</sup>)을 보였으며, AC의 흡착능(0.066 mmol·g<sup>-1</sup>) 대비 약 57배 향상되었다.

제안된 금속 염화물의 암모니아 수착 메커니즘은 다음의 식 (1)과 같다[43].



식 (1)에서 암모니아는 금속에 배위 결합(coordinate covalent bond)하여 착화합물(coordination compound)을 생성한다. 암모니아의 배위 결합 수는 금속의 종류에 따라 다르다[32]. 이는 활성탄에 침착된 금속 염화물이 배위 결합을 통해 암모니아를 흡착할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 금속이 침착된 활성탄은 향상된 암모니아 흡착 성능을 나타낸다. 침착된 금속 중들이 암모니아 흡착 성능에 미치는 요인을 확인하기 위해 NiCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> 및 MnCl<sub>2</sub>의 암모니아 수착 mechanism과 착 화합물을 형성했을 때의 안정 압력(plateau pressure, P<sub>plateau</sub>)을 식 (2)-(4)에 나타내었다[42].

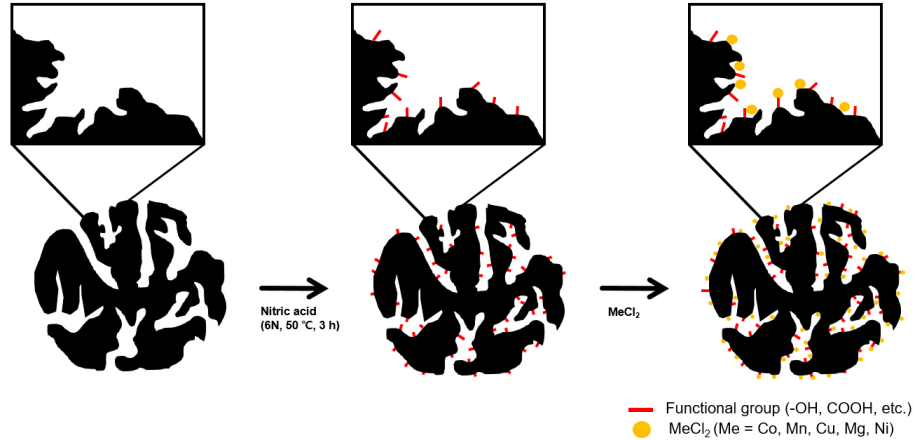
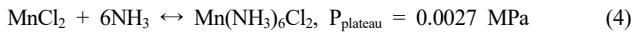
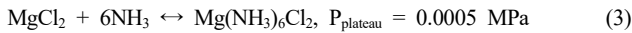
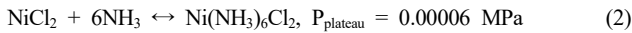


Figure 7. The proposed path for preparation of the modified activated carbon using nitric acid and metal chloride.



Van't Hoff 식과 암모니아-금속 염화물 착 화합물의 표준 엔탈피와 표준 엔트로피 값을 이용하여 계산된 안정 압력 값을 기입하였다[43].  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  및  $\text{MnCl}_2$ 의 암모니아 배위 결합 수는 6개로 동일하나, 착 화합물을 형성했을 때의 안정 압력은  $\text{NiCl}_2$ 가 가장 낮은 것을 확인할 수 있다. Zhang 등은 금속 염화물의 양이온( $\text{Me}^{2+}$ )과 음이온( $\text{Cl}^-$ )의 전기 음성도 차이가 작을수록 안정 압력 값이 대체적으로 감소한다고 보고하였다[42].  $\text{MgCl}_2$  (1.85) 및  $\text{MnCl}_2$  (1.61)보다 전기 음성도 차이가 작은  $\text{NiCl}_2$  (1.25)가 더 낮은 안정 압력을 나타낸다. 따라서 암모니아-금속 염화물 착 화합물의 안정 압력이 낮을수록 암모니아가 잘 흡착된다는 것을 의미한다. 이로 인해  $\text{NiCl}_2$ 가 침착된 표면 개질 활성탄 ( $\text{HNO}_3\text{-NiCl}_2$  AC)이 가장 우수한 암모니아 흡착 성능을 나타내는 것으로 사료된다.

질산 처리와 금속 염화물 침착을 진행했을 때, 활성탄 입자에 작용기 및 금속 염화물이 형성되는 과정을 Figure 7에 나타내었다. 먼저, 6 N의 질산으로 활성탄을 50 °C에서 3 h 동안 처리했을 때, 활성탄 표면의 탄소는 질산에 의해 산화된다. 이로 인해 하이드록시기, 카르복실기 등의 작용기가 활성탄으로 도입된다. 따라서 염기성인 암모니아는 산 특성을 띠는 작용기에 흡착할 수 있게 되어 암모니아 흡착 성능이 증가한다. 이후 80 °C의 0.2 M 금속 염화물 수용액에 활성탄을 첨가한 후 초음파 처리를 진행하였는데, 이때 초음파 처리는 활성탄 표면에 금속 염화물을 고르게 분산시키는 역할을 한다. 침착된 금속 염화물은 암모니아와 배위 결합하여 착 화합물을 형성하며 암모니아의 흡착 성능을 크게 향상시킨다. 결론적으로, 질산에 의해 표면 개질된 활성탄으로 금속 염화물의 침착은 암모니아의 흡착 성능을 획기적으로 개선하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 흡착제의 암모니아 흡착 성능을 향상할 목적으로 활성탄의 질산 처리 및 금속 염화물 침착 효과를 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다. 질산 처리를 통해 활성탄으로 하이드록시기, 카르복실기와 같은 작용기를 도입할 수 있었다. 질산 처리에 의해 작용

기가 도입된 활성탄( $\text{HNO}_3$  AC)은 암모니아 흡착점이 증가하여 향상된 암모니아 흡착 성능을 나타내었다. 다음은 금속 염화물( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  또는  $\text{CoCl}_2$ )을 표면 개질 활성탄에 침착하여 활성탄의 물리화학적 특성 및 암모니아 흡착 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 초음파 침착법은 금속 염화물을 잘 분산시키며 큰 손실 없이 활성탄 표면에 금속 염화물을 침착할 수 있는 방법임을 확인하였다. 금속 염화물의 침착은 활성탄의 기공 입구를 막아 비표면적과 세공 부피를 감소시켰으나, 침착된 금속 염화물은 암모니아-금속 염화물 착 화합물을 형성할 수 있어 활성탄의 암모니아 흡착 성능을 크게 향상시켰다. 특히, 한 분자당 6개의 암모니아와 배위 결합을 할 수 있으며 가장 낮은 안정 압력 값을 갖는 것으로 알려진  $\text{NiCl}_2$ 가 침착된  $\text{HNO}_3\text{-NiCl}_2$  AC는 가장 우수한 암모니아 흡착능( $3.736 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )을 나타냈으며 미처리된 AC의 흡착능( $0.066 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )과 비교하여 약 57 배 크게 향상되었다.

#### Acknowledgment

This work was supported by research fund of Chungnam Green Environment Center.

#### References

1. M. A. Shipman and M. D. Symes, Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resource, *Catal. Today*, **286**, 57-68 (2017).
2. H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. D. K. A. Somarathne, and E. C. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, *Proc. Combust. Inst.*, **37**, 109-133 (2019).
3. N. Vajrjala, W. M. Habbena, L. A. S. Soto, A. Schauer, P. J. Bottomley, D. A. Stahl, and D. J. Arp, Hydroxylamine as an intermediate in ammonia oxidation by globally abundant marine archaea, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **110**, 1006-1011 (2013).
4. Y. G. Park and J. I. Kim, Efficiency characteristics by mixed adsorbents for the removal of odor compounds in the wet scrubber, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 48-55 (2011).
5. C. C. Huang, H. S. Li, and C. H. Chen, Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia, *J. Hazard.*

- Mater.*, **159**, 523-527 (2008).
6. J. H. Shin and S. C. Hong, A study of nitric oxide oxidation catalyst using non-noble metals, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 385-392 (2021).
  7. H. S. Jung, Y. S. Won, D. M. Siregar, S. K. Mission, and J. H. Lim, Removal of hydrogen sulfide by using sodium carbonate impregnated activated carbon fiber, *Clean. Technol.*, **23**, 113-117 (2017).
  8. A. Salimova, J. Zuo, F. Liu, Y. Wang, S. Wang, and K. Verichev, Ammonia and phosphorous removal from agricultural runoff using cash crop waste-derived biochars, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **14**, 1-13 (2020).
  9. S. W. Lee, G. Y. Oh, R. N. Kim, and D. K. Kim, Surface properties of modified activated carbon for ammonia gas removal, *J. KOSAE.*, **29**, 317-324 (2013).
  10. J. Lemus, J. Bedia, C. Moya, N. A. Morales, M. A. Gilarranz, J. Palomar, and J. J. Rodriguez, Ammonia capture from the gas phase by encapsulated ionic liquids (ENILs), *RSC Adv.*, **6**, 61650-61660 (2016).
  11. M. Goncalves, L. S. Garcia, E. O. Jardim, J. S. Albero, and F. R. Reinoso, Ammonia removal using activated carbons: effect of the surface chemistry in dry and moist conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 10605-10610 (2011).
  12. L. N. Mchugh, A. Terracina, P. S. Wheatley, G. Buscarino, M. W. Smith, and R. E. Morris, Metal-organic framework-activated carbon composite materials for the removal of ammonia from contaminated airstreams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 11747-11751 (2019).
  13. H. T. jang, Y. K. Park, and Y. S. Ko, Ammonia conversion in the presence of precious metal catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 806-812 (2008).
  14. J. Y. Kim, J. Y. Kim, Y. H. Lee, M. S. Kim, M. S. Kim, H. J. Kim, T. I. Ryu, J. H. Jeong, S. R. Hwang, K. Kim, and J. H. Lee, Removal efficiency of ammonia and toluene using mobile scrubber, *Korean J. Environ. Agric.*, **37**, 49-56 (2018).
  15. O. Mathieu and E. L. Peterson, Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of ammonia and related NOx chemistry, *Combust. Flame*, **162**, 554-570 (2015).
  16. W. Zheng, J. Hu, S. Rapoport, Z. Zheng, Z. Wang, Z. Han, J. Langer, and J. Economy, Activated carbon fiber composites for gas phase ammonia adsorption, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **234**, 146-154 (2016).
  17. H. N. Yang, A. Zuttel, S. D. Kim, Y. D. Ko, and W. J. Kim, Effect of boron doping on graphene oxide for ammonia adsorption, *Chem. Nano. Mater.*, **3**, 794-797 (2017).
  18. I. Spanopoulos, I. Bratsos, C. Tampaxis, A. Kourtellaris, G. Charalambopoulou, T. A. Steriotis, and P. N. Trikalitis, Enhanced gas-sorption properties of a high surface area, ultramicroporous magnesium formate, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 532-539 (2014).
  19. K. Vikrant, V. Kumar, K. H. Kim, and D. Kukkar, Metal-organic frameworks (MOFs): potential and challenges for capture and abatement of ammonia, *J. Mater. Chem.*, **5**, 22877-22896 (2017).
  20. A. G. Bannov, O. Jasek, J. Prasek, J. Bursik, and L. Zajickova, Enhanced ammonia adsorption on directly deposited nanofibrous carbon films, *J. Sens.*, **2018**, 1-14 (2019).
  21. R. E. Lee, C. H. Lim, M. J. Kim, and Y. S. Lee, Acetic acid gas adsorption characteristics of activated carbon fiber by plasma and direct gas fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
  22. S. J. park and B. J. Kim, Ammonia removal of activated carbon fibers produced by oxyfluorination, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 597-599 (2005).
  23. Y. H. kim and S. J. Park, Effect of pre-oxidation of pitch by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on porosity of activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 183-187 (2010).
  24. J. J. Lee and K. S. Lee, Changes of adsorption capacity and structural properties during in situ regeneration of activated carbon bed using ozonated water, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 341-345 (2020).
  25. K. Pyrzynska and M. Bystrzejewski, Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **362**, 102-109 (2010).
  26. T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, and L. F. D. Camacho, Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation, *Fuel. Process. Technol.*, **144**, 164-169 (2016).
  27. L. Li, S. Liu, and J. Liu, Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 683-690 (2011).
  28. A. Allwar, R. Hartati, and I. Fatimah, Effect of nitric acid treatment on activated carbon derived from oil palm shell, *IOSR J. Appl. Chem.*, **1823**, 9-15 (2017).
  29. A. Qajar, M. Peer, M. R. Andalibi, R. Rajagopalan, and H. C. Foley, Enhanced ammonia adsorption on functionalized nanoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **218**, 15-23 (2015).
  30. S. H. Pak, M. J. Jeon, and Y. W. Jeon, Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal, *Int. Biodeterior. Biodegradation.*, **113**, 195-200 (2016).
  31. E. Rezaei, R. Azar, M. Nemati, and B. Predicala, Gas phase adsorption of ammonia using nano TiO<sub>2</sub>-activated carbon composites -effect of TiO<sub>2</sub> loading and composite characterization, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 5902-5911 (2017).
  32. G. H. Cho, J. H. Park, H. U. Rasheed, H. C. Yoon, and K. B. Yi, A study on the adsorption and desorption characteristics of metal-impregnated activated carbons with metal precursors for the regeneration and concentration of ammonia, *Clean Technol.*, **26**, 137-144 (2020).
  33. J. H. Park, R. H. Hwang, H. C. Yoon, and K. B. Yi, Effects of metal loading on activated carbon on its adsorption and desorption characteristics, *J. Ind. Eng. Chem.*, **74**, 199-207 (2019).
  34. J. H. Park, H. U. Rasheed, K. H. Cho, H. C. Yoon, and K. B. Yi, Effects of magnesium loading on ammonia capacity and thermal stability of activated carbons, *Korean. J. Chem. Eng.*, **37**, 1029-1035 (2020).
  35. A. Alabadi, S. Razzaque, Y. Yang, S. Chen, and B. Tan, Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity, *Chem. Eng. J.*, **281**, 606-612 (2015).
  36. C. M. Castilla, F. C. Marin, F. J. M. Hodar, and J. R. Utrilla, Effects of non-oxidant and oxidation acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, **36**, 145-151 (1998).
  37. J. J. A. Daza, G. A. Pasquale, J. A. R. Herrea, G. P. Romanelli, and L. R. Pizzio, Mesoporous activated carbon from sunflower shells modified with sulfonic acid groups as solid acid catalyst for itaconic acid esterification, *Catal. Today*, **372**, 51-58 (2021).
  38. K. S. Lee, Y. J. Seo, and H. T. Jeong, Capacitive behavior of functionalized activated carbon-based all-solid-state supercapacitor,

- Carbon Lett.*, **31**, 1041-1049 (2021).
39. N. Y. Rachel, B. Abdelaziz, N. J. Nsami, K. Daouda, Y. Abdelrani, L. Mehdi, L. Khalid, and K. M. Joseph, Anti-bacterial properties of AgNO<sub>3</sub>-activated carbon composite on Escherichia Coli: inhibition action, *Int. J. Adv. Chem.*, **6**, 46-52 (2018).
40. K. Nuithitikul, R. Phromrak, and W. Saengngoen, Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution, *Nature*, **10**, 1-14 (2020).
41. O. V. Netskina, A. A. Pochtar, O. V. Komova, and V. I. Simagina, Solid-state NaBH<sub>4</sub> composites as hydrogen generation material: effect of thermal treatment of a catalyst precursor on the hydrogen generation rate, *Catalysts*, **10**, 201-212 (2020).
42. T. Zhang, H. Miyaoka, H. Miyaoka, T. Ichikawa, and Y. Kojima, Review on ammonia absorption materials: metal hydrides, halides, and borohydrides, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 232-242 (2018).
43. Y. Kojima, and M. Yamaguchi, Ammonia storage materials for nitrogen recycling hydrogen and energy carriers, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 10233-10246 (2018).

#### Authors

Kang Song; B.Sc., Master Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; thdrkd1203@naver.com  
Jeong-Hyeon Lim; B.Sc., Master Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; limjh0624@naver.com  
Cheol-Gyu Kim; Ph.D., Research Director, Odor Management Institute, Daejeon 35240, Republic of Korea; cgkim214@naver.com  
Cheon-Sang Park; M.Sc. Chief Executive Officer, World Vision, Daejeon 34013, Republic of Korea; PCS6540@hanmail.net  
Young-Ho Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; yh\_kim@cnu.ac.kr